

⑫ 公開特許公報(A)

平2-207014

⑬ Int. Cl.³

A 61 K 7/02

識別記号

N

庁内整理番号

7306-4C

⑭ 公開 平成2年(1990)8月16日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全15頁)

⑮ 発明の名称 化粧用組成物及びその製造方法

⑯ 特 願 平1-28456

⑰ 出 願 平1(1989)2月6日

⑱ 発 明 者	葛 本	弘 義	奈良県北葛城郡香芝町鎌田429
⑱ 発 明 者	井 関	清 治	大阪府柏原市法善寺1丁目11-36
⑱ 発 明 者	松 井	俊 隆	大阪府大阪市西区千代崎1丁目7-13
⑱ 発 明 者	木 田	吉 重	奈良県橿原市見瀬町2034番地
⑲ 出 願 人	岡村製油株式会社		大阪府柏原市河原町4番5号
⑳ 代 理 人	弁理士 澤 審代治		

明 細 書

1. 発明の名称

化粧用組成物及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1)化粧用基材と透明性酸化鉄系顔料からなる化粧用組成物において、透明性酸化鉄系顔料が超微粒子マグネタイトであり、且つ該超微粒子マグネタイトは粒径範囲が50-350Åの超微粒子マグネタイトを92.5重量%以上含むことを特徴とする化粧用組成物。

(2)超微粒子マグネタイトに安定剤が含まれている請求項1記載の化粧用組成物。

(3)可溶性第一鉄塩と可溶性第二鉄塩を含む水溶液に塩基性水溶液を加えて懸濁液中で平均粒径が300Å以下の透明で穩定的水和酸化鉄のゾルを調整する工程(A)。

上記工程(A)で得られた水和酸化鉄のゾルを室温以上で加熱安定化する工程(B)。

上記工程(B)で得られた分散液に一次界面活性剤を加えて水和酸化鉄のゾルを遊離させる工程(C)

1、

上記工程(C)で得られた水和酸化鉄のゾルを遊離させた状態に有機分散液を加えて該ゾルを有機層に移行、分散させ、これを水洗、脱脂する工程(D)。

上記工程(D)で得られた遊離液を分液し、その有機層を採取し、これに水を加えて室温50℃以上で加熱、攪拌しつつ塩基性水溶液を加えてpH9以上にすることにより超微粒子マグネタイトとする工程(E)。

上記工程(E)で得られた溶液を水洗し、水用を除去後、新たに水を加える工程(F)。

上記工程(F)で得られた溶液に二次界面活性剤を加えて超微粒子マグネタイトを水層に移行、分散させた後、有機分散液を除去する工程(G)。

上記工程(G)で得られた水易分散性超微粒子マグネタイトを化粧用基材に添加して混合する工程(H)。

よりなる化粧用組成物の製造方法。

(4)可溶性第一鉄塩と可溶性第二鉄塩を含む水溶

媒に超微性水溶液を加えて酸性調整で平均粒径が300Å以下の透明で陽性の水和酸化鉄のゾルを調整する工程(A)。

上記工程(A)で得られた水和酸化鉄のゾルを室温以上で熟成安定化する工程(B)。

上記工程(B)で得られた分散液に安定剤を加えた後、一次界面活性剤を加えて水和酸化鉄のゾルを凝集させる工程(C)。

上記工程(C)で得られた水和酸化鉄のゾルを凝集させた溶液に有機分散媒を加えて当該ゾルと有機相に移行、分散させ、これを水洗、乾燥する工程(D)。

上記工程(D)で得られた溶液を分離し、その有機相を採取し、これに水を加えて温度50℃以上で加熱、攪拌しつつ超微性水溶液を加えてpH9以上にするにより超微粒子マグネタイトを生成する工程(E)。

上記工程(E)で得られた粉体を水洗し、水相を除去後、新たに水を加える工程(F)。

上記工程(F)で得られた粉体に二次界面活性剤

を加えて超微粒子マグネタイトを水相に移行、分散させた後、有機分散媒を除去する工程(G)。

上記工程(G)で得られた水相分散性超微粒子マグネタイトを化粧用基剤に添加して混合する工程(H)。

よりなる化粧用組成物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(a) 産業上の利用分野

本発明は、水に極めて容易に分散する超微粒子マグネタイトを顔料とした化粧用組成物に関するものである。

(b) 従来の技術

従来、黒色顔料として数多くのものが知られているが、その中で最も代表的なものとしては、鉄屑(四三酸化鉄)とカーボンブラックが挙げられる。

これらの黒色顔料のうち、カーボンブラックはその製造過程でベンズピレン等の発ガン性物質が生成し、これを化粧用組成物に用いる場合、安全衛生上の問題が指摘されている。

また、カーボンブラックを黒色顔料として化粧

用組成物に用いる場合、一般にこれらの顔料と同時に配合される他の粉体例えばタルク等との比重の違いや粉体表面の親水性・親油性の違いから分散性が悪く、最悪の場合には凝集を引き起こしてしまうなどの欠点があった。また、同様にこれらの顔料を配合した化粧用組成物は、伸び、並がりが悪化し、使用感がざらつくなどの弊害を引き起こしがちであり、更に肌へ散布した際にはこれらの顔料と他の粉体とが分離、即ち色分かれ現象を起こすなどの欠点もあった。

そこで、超微粒子マグネタイトが注目され、化粧用組成物の安全な顔料として検討されている。

従来、超微粒子マグネタイトを黒色顔料として用いた化粧用組成物としては以下のものが挙げられる。

即ち、平均粒径が100~300Åであって陽イオン界面活性剤の一種又は二種以上で表面処理された超微粒子マグネタイトを化粧用基剤に含有させてなるものである。(特開昭61-289012号公報)。

(c) 発明が解決しようとする課題

しかしながら、このものは平均粒径が100~300Åと広い範囲に亘っているが、これでは粒径の極めて小さいものから極めて大きいものまで含まれるために、以下に述べる課題がある。

即ち、超微粒子マグネタイトの粒径が50Å未満では、粒子が細か過ぎて括弧で不安定であるため酸化されて茶色変質の原因となり、また、このように、粒子が小さすぎると粒子同士が物理的に結合するので粒子が巨大化して凝集する結果、分散性が悪くなり、加えて、この凝集粒子が毛孔内に入りこむのでクレンジングの際の洗浄性が著しく悪くなり、一方、粒径が350Åを超えると、粒子が大きすぎて分散性が悪くなり、しかも化粧用組成物の伸びや並がりが悪化する上、使用感がざらつくなどの弊害を引き起こしがちであり、更に透明性が低下する結果、化粧効果が悪くなりくすんで見える、などの課題がある。

ところが、従来のように、平均粒径が100~300Åと広く、しかもこのものは、平均粒径がこ

の範囲でもその粒度分布は更に大きく広がっており、従って、粒度が50~350 μ m以外のものも数十%以上含まれており、上述の数多くの弊害を有するのである。

本発明は、上記課題に鑑み、粒度の揃った超微粒子マグネタイトを分散質とし、分散性が極めて良好で沈降や凝集が生じず、又、超微粒子マグネタイトが安定で変色変質がなく、しかもクレンジングの際の洗浄性が著しく良好であり、且つ化粧用組成物の伸びや密着りが良好なる上、使用感が優れ、更に透明性がよく、化粧びえがよくなる化粧用組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

(d) 課題を解決するための手段

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意、検討を重ねた結果、以下の知見を得た。

即ち、可溶性第一鉄塩と可溶性第二鉄塩を含む溶液に塩基性水溶液を加えて超微粒子マグネタイトを一挙に形成し、次にこの超微粒子マグネタイト表面に不飽和脂肪酸遊離を添加して超微粒子マ

グネタイトを不飽和脂肪酸で被覆したのでは超微粒子マグネタイトの粒度が大きくバラツキ、このため、所要の化粧用組成物が得られないとの知見を得た。

そこで、超微粒子マグネタイトを分散質とする水基分散性超微粒子マグネタイトを製造するにあたり、塩基性水溶液を2段階に分けて添加し、その第一段階ではpHを抑制して酸性領域で平均粒度が300 μ m以下の透明で陽散の水和酸化鉄のゾルを調製した後、これを熟成すると、驚くべきことに、ゾルの粒度が固うのであり、次いで、これに塩基性水溶液を加えて(第二段階)pHを9以上にすることにより粒度範囲が50~350 μ mの超微粒子マグネタイトが95重量%以上の割合で得られ、しかもこの超微粒子マグネタイトは、分散性が著しく優れる上、安定で、且つ化粧用組成物の原料として至極優れとの知見を得た。

又、本発明者らの実験結果によると、上記化粧剤以外の超微粒子マグネタイトが7.5重量%未満含まれていても化粧用組成物として実用上問題

がないとの知見も得た。

本発明は、上記知見に基づき完成されたものである。

即ち、本願請求項1の化粧用組成物は、化粧用基材と透明性酸化鉄系原料からなる化粧用組成物において、透明性酸化鉄系原料が超微粒子マグネタイトであり、且つ該超微粒子マグネタイトは粒度範囲が50~350 μ mの超微粒子マグネタイトを95重量%以上含むことを特徴とするものである。

本発明に用いられる化粧用基材とは化粧の目的に使用されるものであれば特に限定されるものであって黒色乃至ブラウン色の原料を添加して化粧用組成物として用いるものであれば特に限定されるものではない。

具体的には、例えば以下のものが挙げられる。

(イ) アイシャドウ

例えば粉状、クリーム状、棒状等のもの

(ロ) 口紅

例えば粉状、棒状等のもの

(ハ) マスカラ

例えば粉状、クリーム状、棒状、フーネ状等のもの

(ニ) アイライナー

例えば粉状、棒状等のもの

そして、本発明においては、上記化粧用基材に透明性酸化鉄系原料が含まれるが、この透明性酸化鉄系原料が超微粒子マグネタイトであり、且つ該超微粒子マグネタイトは粒度範囲が50~350 μ mの超微粒子マグネタイトを92.5重量%以上含むことを特徴とするものである。

上記超微粒子マグネタイトの粒度範囲が、50 μ m未満では粒子が細か過ぎて活性で不安定となり、空気酸化されて変色変質の原因となり、また、このように、粒子が小さすぎると粒子同士が物理的に結合するので粒子が巨大化して凝集する結果、分散性が悪くなり、加えて、この超微粒子が毛根内に入りこむのでクレンジングの際の洗浄性が著しく悪くなり、一方、粒度が350 μ mを超えると、粒子が大きすぎて分散性が悪くなり、しかも化粧

用組成物の伸びや強さが悪化する上、使用感がざらつくなどの弊害を引き起こしがちであり、更に透明性が低下する結果、化粧ばえが悪くなりくすんでみえるので望ましくない。

しかしながら、上記超微粒子マグネタイトとして、上記粒度範囲のものが100重量%である必要はなく、この範囲外のものが7.5重量%未満含まれても、実用上何等問題がないことも確認された。

ところで、上記超微粒子マグネタイトは、その分散性を良好にするために、界面活性剤で被覆されているが、この界面活性剤としては皮膚刺激性がなく、安全なものであれば特に限定されるものではないが、特に食品に添加されたり、化粧品に添加されるものが最も好ましい。

そして、化粧用基材(A)と超微粒子マグネタイト(B)の配合割合は、上記(A)が100重量部に対して上記(B)が0.01~40重量部の範囲とするのが好ましく、上記(B)が0.01重量部未満では所要の色の化粧用組成物が得られないので

合物であれば有機化合物、無機化合物のいずれでもよく、特に限定されるものではない。そして、この安定剤は、負に帯電している超微粒子マグネタイトの表面に静電的に結合し、超微粒子マグネタイトを安定化させるものである。

上記安定剤としては、例えば可溶性アルミニウム塩、可溶性亜鉛塩、可溶性オルト鉛酸塩、可溶性オルト硫酸塩、エリソルピシ酸、複素子酸、アミノ酸類、レグタトン類(アミノレグタトン類)、銅、アンチモン、チタン、ジルコニウム、ニオブ等の可溶性塩、フェニルβ-ナフチルアミン等のアミン類、クテオリン酸等のリン化合物、アルキルアミノカルボン酸類、アスコルビン酸、デヒドロ酢酸等が挙げられる。

本発明の化粧用組成物は、後述する製造方法によって、連続的且つ経済的に製造される。

次に、本願請求項3の発明、つまり上記請求項1の化粧用組成物の製造方法について詳細に説明する。

本発明においては、可溶性第一鉄塩と可溶性第

あり、一方、40重量部を超えると意味がないだけでなく、経済性の点からも不利である。

本発明では、超微粒子マグネタイトにおいて、その粒度範囲及び所要範囲の含量は、超微粒子マグネタイトを調整し、これを100g取し、3000ccの水に超微粒子で充分に分散させ、これを定電圧電子顕微鏡を用い、且つコンピュータでカウント、処理して算出したものである。

本発明の化粧用組成物は、後述する製造方法によって、連続的且つ経済的に製造される。

次に、本願請求項2の化粧用組成物について詳細に説明する。

本願請求項2の化粧用組成物は、上記化粧用組成物において、その超微粒子マグネタイトに安定剤が含有されてなる点に大きな特徴を有する。

即ち、この化粧用組成物は安定剤を添加する以外は、請求項1の化粧用組成物と同一であり、従って、他の説明は省略する。

上記安定剤としては、第一鉄イオンと第二鉄イオンの中和等電点(pH)で陽イオン化している化

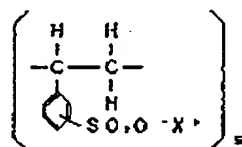
二鉄塩を含む水溶液に適量の水溶液を加えて酸性領域で平均粒径が390Å以下の透明で陽性の水和酸化鉄のゾルを調整する工程(A)、を実施する。

本発明に用いられる可溶性第一鉄塩としては、水溶性は塩水に可溶な第一鉄塩であれば特に限定されるものではなく、具体的には、例えば塩化第一鉄、臭化第一鉄、ヨウ化第一鉄、過硫酸第一鉄、硫酸第一鉄、硝酸第一鉄、酢酸第一鉄、硫酸アンモニウム鉄等が挙げられる。

又、本発明に用いられる可溶性第二鉄塩としては、水溶性は塩水に可溶な第二鉄塩であれば特に限定されるものではなく、具体的には、例えばフッ化第二鉄、塩化第二鉄、過硫酸第二鉄、臭化第二鉄、硫酸第二鉄、硝酸第二鉄、酢酸第二鉄、硫酸アンモニウム第二鉄、硫酸カリウム第二鉄等が挙げられる。

そして、上記可溶性第一鉄塩水溶液と可溶性第二鉄塩水溶液の濃度としては共に、0.1~5.0g/lの範囲とするのが好ましい。この濃度が、5.0g/lを超えると、濁りが生じたり或いは粒度分

カゼイン類はそのアルカリ金属塩、アミノ酸類
 いはその誘導体、アミノカルボン酸類はそのア
 ルカリ金属塩、ヒドロキシカルボン酸類はその
 アルカリ金属塩、更に、下記一般式



(但し、分子量50000～60000)

で示されるスルホン化ポリスチレン、フオクタル
 スルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレン
 オレイルエーテル等の界面活性剤等が挙げられ、
 これらのうち特に高級不飽和脂肪酸又はそのアル
 カリ金属塩、ジオクタルスルホコハク酸ナトリウ
 ム等のアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリ
 オキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシ
 アルキレンオレイルエーテルを用いるのが好まし
 い。

この工程(C)において、一次界面活性剤水溶液
 の濃度や添加量は、用いる一次界面活性剤の種類

MEK、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、エチ
 ルエーテル、リグロイン、2-ピロリドン、アル
 キルナフタリン、ターピン油、脂肪酸、植物油類
 等が挙げられる。

又、この工程(D)において、有機層のゾルを底
 層、脱離する方法としては、特殊な技術と要する
 ものではなく、水或いは熱水を用いて洗滌、分液
 除去を繰り返せばよいのである。

本発明においては、上記工程(D)で得られた溶
 液を分液し、その有機層を採取し、これに水を加
 えて温度50℃以上で加熱、攪拌しつつ塩基性水
 溶液を加えてpH9以上にすることにより超微粒子
 マグネタイトとする工程(E)、を実施する。

ここで用いられる塩基性水溶液としては、上述
 のものと同等のものが挙げられる。

そして、この塩基性水溶液を加えてpH9以上
 にすることにより超微粒子マグネタイトを生成す
 るのである。この超微粒子マグネタイトの粒径は5
 0～350Åの範囲のものを95重量%以上含み、
 粒度が極めて揃っており、分散性が良好で、しか

によって異なるので適宜決定される。

上記一次界面活性剤の水溶液の濃度としては、
 0.05～1.00g/lの範囲とするのが望ましく、
 この濃度が、0.65g/l未満では濃度が薄く
 なりすぎて塩基性に欠けるのであり、一方、1.00
 g/lを超えると濃度が高くなり過ぎて過剰の一次
 界面活性剤を加える恐れがあり、その取り扱いに
 相當の注意を要するので好ましくない。

又、上記一次界面活性剤の水溶液を加えて水和
 酸化鉄のゾルを凝集させるにあたり、その温度は
 室温～250℃の範囲とするのが望ましい。

本発明においては、上記工程(C)で得られた水
 相酸化鉄のゾルを凝集させた溶液に有機分微粒を
 加えて当該ゾルを有機層に移行、分散させ、これ
 を水洗、脱離する工程(D)、を実施する。

ここで用いられる有機分微粒としては水に不溶
 性のものであれば特に限定されるものではなく、
 具体的には、例えばn-ヘキサン、n-オクタカン、
 トルエン、ペンタエリスリットカブロン酸エステ
 ル等のヒンダードエステル、クロシン、キシレン、

も化粧品品の顔料として極めて品質の優れた超微粒
 子マグネタイトが得られるのである。

本発明においては、上記工程(E)で得られた溶
 液を水洗し、水層を除去後、新たに水を加える工
 程(F)、を実施する。

この工程(F)での水洗には特殊な技術や装置を
 要するものではなく、上記工程(D)と同様に行え
 ばよいのである。

本発明においては、上記工程(F)で得られた溶
 液に二次界面活性剤を加えて超微粒子マグネタイ
 トを水層に移行、分散させた後、有機分微粒を脱
 去する工程(G)、を実施する。

ここで用いられる二次界面活性剤としては、陰
 イオン界面活性剤或いは非イオン界面活性剤であ
 れば特に限定されるものではない。

上記陰イオン界面活性剤としては、特に限定さ
 れるものではなく、具体的には、たとえば脂肪酸
 石鹸、アルキルサルフェート又はアルキルエー
 ルサルフェートのアルカリ金属塩或いはニタノー
 ルアミン塩、アルキルベンゼンスルホン酸或いは

そのアルカリ金属塩、ジアルキルスルホコハク酸塩
 あるいはそのアルカリ金属塩、アルキルアルコレート、
 ポリカルボン酸塩あるいはそのアルカリ金属塩
 等が挙げられる。

上記非イオン界面活性剤としては、特に限定さ
 れるものではなく、ニータル型、アルキルフェノ
 ール型、エスナル型、ポリビタリニエスナルエーテ
 ル型、オキシニチレンブロックポリマー、オキシ
 プロピレンブロックポリマー、ポリグリセリン脂
 肪酸エステル等が挙げられる。

この工程(G)では、所望により水洗されるが、
 この水洗は上記工程(D)と同様に行えばよいので
 ある。

又、有機分散媒を除去する方法としては、有機
 層の分液や蒸留等の方法を採用すればよいのであ
 る。

これによって、水易分散性超微粒子マグネタイ
 トが得られるが、この場合、分散媒である水を減
 圧蒸留することによって所望の濃度に濃縮しても
 良いのである。

超微粒子マグネタイツと化粧用基材が均一に混合
 され、しかも化粧用基材が熱劣化しないように、
 これらの基材の性質によって適宜決定される最適
 温度という。

上述の方法で得られた水易分散性超微粒子マグ
 ネタイツは後述の化粧用基材によく分散すること
 が認められた。

そして、この水易分散性超微粒子マグネタイツ
 は、単独で化粧用基材中に投入される。

そして、化粧用基材(A)と超微粒子マグネタイ
 ト(B)の配合割合は、上記(A)が100重量部に
 対して上記(B)が0.01~40重量部の範囲と
 するのが好ましく、上記(B)が、0.01重量部
 未満では所望の色の化粧用組成物が得られないの
 であり、一方、40重量部を超えると意味がない
 だけでなく、経済性の点からも不利である。

かくして本願請求項1の化粧用組成物が、連続
 的且つ経済的に得られるのである。

次に、本願請求項4の化粧用組成物の製造方法
 について詳細に説明する。

上記工程(A)~(G)を経て水易分散性超微粒子
 マグネタイツが得られるのであり、かくして得ら
 れた超微粒子マグネタイツは、粒径が狭い、分散
 性が良好であり、その製造に減速が不要で生産性
 が良好であり、しかも、中性で品質の長期安定性
 が確保される上、化粧用組成物の原料として最適
 である。

本発明においては、最良に、上記工程(G)で得
 られた水易分散性超微粒子マグネタイツを化粧用
 基材に添加して混合する工程(H)、を実施する。

又、この工程(H)に用いられる化粧用基材とは
 化粧の目的に使用されるものであれば特に限定さ
 れるものではなく、具体的には、上述のものが挙
 げられる。

上記水易分散性超微粒子マグネタイツを化粧用
 基材に添加して混合するには、この超微粒子マグ
 ネタイツと上記化粧用基材をニーダー、高速混合
 機、ボールミル等の攪拌装置内に投入し、これを
 所望の温度で均一に攪拌、混合して得られる。

この場合において所望の温度とは、水易分散性

粒子、この化粧用組成物の製造方法は、可溶性
 第一鉄塩と可溶性第二鉄塩を含む水溶液に還元性
 水相酸を加えて酸性領域で平均粒径が300nm以
 下の透明で中性の水和酸化鉄のゾルを調製する工
 程(A)。

上記工程(A)で得られた水和酸化鉄のゾルを室
 温以上で熟成安定化する工程(B)。

上記工程(B)で得られた分散液に安定剤を加え
 た後、一次界面活性剤を加えて水相酸化鉄のゾル
 を安定させる工程(C)。

上記工程(C)で得られた水相酸化鉄のゾルを濃
 度させた溶液に有機分散媒を加えて当該ゾルを有
 機層に移行、分散させ、これを水洗、脱脂する工
 程(D)。

上記工程(D)で得られた溶液を分液し、その有
 機層を採取し、これに水を加えて温度50℃以上
 で加熱、攪拌しつつ塩基性水溶液を加えてpH9以
 上にするにより超微粒子マグネタイツを生成
 する工程(E)。

上記工程(E)で得られた溶液を水洗し、水固を

除去後、新たに水を加える工程(F)、

上記工程(F)で得られた溶液に二次界面活性剤を加えて超微粒子マグネタイトを水層に移行、分散させた後、有機分散剤を除去する工程(G)、

上記工程(G)で得られた水易分散性超微粒子マグネタイトを化粧用基材に添加して混合する工程(H)、

よくなるものである。

この化粧用組成物の製造方法は、本願請求項3の化粧用組成物の製造方法において、その工程(C)において界面活性剤を加える前に、予め安定剤を加えた点に特徴を有し、従って、工程(A)及び工程(B)更に工程(D~H)は本願請求項3と同様であるので重複を避けるため説明を省略する。

上記安定剤としては、第一鉄イオンと第二鉄イオンの中和等電点(pH)で陽イオン化している化合物であれば有機化合物、無機化合物のいずれでもよく、特に限定されるものではない。

そして、この安定剤は、負に帯電している超微粒子マグネタイトの表面に安定剤が静電的に結

合し、該超微粒子マグネタイトを安定化するのである。

上記安定剤としては、上述のものが挙げられる。

かくして、本願請求項1の化粧用組成物の各種特性に加えて更に安定性の優れた化粧用組成物、つまり本願請求項2の化粧用組成物が得られるのである。

そして、このようにして得られた化粧用組成物は従来の化粧品と全く同様に使用できるのである。

(4) 作用

本発明の化粧用組成物は、上記構成を有し、その顔料として超微粒子マグネタイトを用い、且つ該超微粒子マグネタイトは粒度範囲が50~350Åのものも92.5重量%以上含んでいるので、安定で変色や変質がなく、また、分散性が良好であり、加えて、クレンジングの際の洗浄性が著しく良好であり、しかも化粧用組成物の塗りや伸び更に伸びが良好である上、使用感が良好であり、更に透明性が良好で化粧げえがよいなどの作用を有するのである。

本発明の化粧用組成物において、超微粒子マグネタイトに安定剤を含有させることにより、上述の作用に加えて更に長期安定性が良好になるのである。

本発明の化粧用組成物の製造方法では、上記構成を有し、この顔料として用いる水易分散性超微粒子マグネタイトを製造するにあたり、超微粒子水溶液を2段階に分けて添加し、その第一段階ではpHを酸後領域にして平均粒径が300Å以下の透明で陽性の水和酸化鉄ゾルを調製した後、これを熟成することにより、ゾルの粒径を所要の範囲に揃えるのであり、次いで、これに塩基性水溶液を加えて(第二段階)pHをアルカリ性領域にすることにより粒径範囲が50~350Åの超微粒子マグネタイトが95重量%以上の割合で得られ、しかもこの超微粒子マグネタイトは、分散性が著しく優れる上、安定で、且つ化粧用組成物の顔料として至高優れる作用を有するのである。

本発明の化粧用組成物の製造方法において、水和酸化鉄ゾルの分散液に一次界面活性剤を加えて

このゾルを凝集させるにあたり、この界面活性剤を加える前に、予め、安定剤を加えることにより、上述の作用に加えて更に長期安定性が良好になるのである。

(5) 実施例

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(1) 化粧用原料、つまり水易分散性超微粒子マグネタイトの製造

製造例1

硫酸第一鉄1、2mol/l水溶液1ℓと硫酸第二鉄1、0mol/l水溶液1ℓを混合攪拌し、この液を30℃に保ちながら、この混合溶液に2、5mol/lの炭酸ナトリウムをpH2、2になるまで添加することにより平均粒径が300Å以下の透明で陽性の水和酸化鉄ゾルを調製する(工程A)。

このゾルを30℃で3時間熟成安定化した後(工程B)、この分散液に、0、25mol/lのオレイン酸ソーダ(一次界面活性剤)500mgを加えてこの水和酸化鉄オルガノゾルを凝集させ(工程C)、次

いで、これに α -ヘキサン(有機分散媒)300mlを加え、有機層に水和酸化鉄オルガノゾルを移行、分散させ、これを水洗、脱塩する(工程D)。

その後、この溶液を分液し、その有機層を採取し、これに新たに水200mlを加え攪拌器を付けて2lのフラスコ中に移し、温度75℃で加熱撹拌しながら20重量%水酸化ナトリウム液400mlを徐々に加えてpH10.5とすることにより超微粒子マグネタイトを生成させる(工程E)。

この反応終了後、この溶液を洗浄し、水層を除去後、新しく水300mlを加え(工程F)、次いで、超微粒子マグネタイトを水層に分散、移行させるために二次界面活性剤であるラウリル酸ナトリウム30重量%液30mlを撹拌しながら加えた。超微粒子マグネタイトが水層に移行し終えたならば α -ヘキサン層を除去し、水層を減圧下で濃縮し、温度60℃で真空乾燥して、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネタイトを得た(工程G)。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネ

タイト換算で97.5重量%であった。

この超微粒子マグネタイトの粒度範囲は50-350Åのものを97.5重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

製造例2

実施例1において、工程(A-E)で得られた溶液の水層を除去後、洗浄し、水層を除去後、新しく水300mlを加え(工程F)、次いで、超微粒子マグネタイトを水層に分散、移行させるために二次界面活性剤であるラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム30重量%液50mlを撹拌しながら加えた。超微粒子マグネタイトが水層に移行し終えたならば α -ヘキサン層を除去し、水層を減圧下で濃縮し、温度60℃で真空乾燥して、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネタイトを得た(工程G)。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネタイト換算で97.5重量%であった。

この超微粒子マグネタイトの粒度範囲は50-

350Åのものを97.5重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

製造例3

硫酸第一鉄1、2mol/l水溶液1lと硫酸第二鉄2mol/l水溶液1lを混合攪拌し、この液温を20℃に保ちながら、この混合溶液に2.5molの水酸化ナトリウムをpH2.2になるまで滴下することにより平均粒径が300Å以下の透明で陽性の水和酸化鉄ゾルを調製する(工程A)。

このゾルを室温で24時間熟成安定化した後(工程B)、この分散液に、0.25mol/lのラウリル酸ナトリウム(一次界面活性剤)550mlを加えてこの水和酸化鉄オルガノゾルを凝集させ(工程C)、次いで、これにトルエン(有機分散媒)300mlを加え、有機層に水和酸化鉄オルガノゾルを移行、分散させ、これを水洗、脱塩する(工程D)。

その後、この溶液を分液し、その有機層を採取し、これに新たに水200mlを加え攪拌器を行け

た2lのフラスコ中に移し、温度90℃で加熱撹拌しながら20重量%の水酸化ナトリウム水溶液400mlを徐々に加え、超微粒子マグネタイトを生成させた(工程E)。

この溶液に、新しく300mlの水を加え、これに二次界面活性剤であるジセチルスルホコハク酸ナトリウムを撹拌しながら30重量%溶液で35mlを徐々に添加し、超微粒子マグネタイトを水層に移行、分散させた後、 α -ヘキサンを分液除去し、水層を減圧濃縮し、更に温度65℃で真空乾燥して、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネタイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネタイト換算で97.6重量%であった。

この超微粒子マグネタイトの粒度範囲は50-350Åのものを98.2重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

製造例4

硫酸第一鉄1、2mol/l水溶液1lと硫酸第二

鉄1. 0 mol/l 水溶液1 lを混合撹拌し、この液温を25℃に保ちながら、この混合溶液に2. 5 mol/lの硫酸ナトリウムをpH3. 0になるまで滴下することにより平均粒径が300 Å以下の透明で略性的水和酸化鉄ゾルを調製する(工程A)。

このゾルを30℃で3時間熟成安定化した後(工程B)、この分散液に、0. 25 mol/lのオレイン酸ソーダ(一次界面活性剤)50. 0 mlを加えてこの水和酸化鉄オルガノゾルを凝集させ(工程C)、次いで、これにn-ヘキサン(有機分散媒)300 mlを加え、有機相に水和酸化鉄オルガノゾルを移行、分散させ、これを水洗、脱塩する(工程D)。

その後、この溶液を分液し、その有機相を採取し、これに新たに水200 mlを加え攪拌器を付けた3 lのフラスコ中に移し、温度75℃で加熱撹拌しながら20重量%の水酸化ナトリウム液35. 0 mlを徐々に加えてpH11. 0とすることにより超微粒子マグネタイトを生成させる(工程E)。

この溶液に、新たに300 mlの水を加え、これにジオクチルスルホコハク酸ナトリウムを二次界

面活性剤として撹拌しながら30重量%溶液35. 0 mlを徐々に添加し、超微粒子マグネタイトを水相に移行、分散させた後、n-ヘキサンを分液除去し、水層を減圧濃縮し、温度65℃真空乾燥して、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネタイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネタイト換算で97. 0重量%であった。

この超微粒子マグネタイトの粒度範囲は50~350 Åのものを98. 2重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

製造例5

硫酸第一鉄1. 2 mol/l 水溶液1 lと硫酸第二鉄1. 0 mol/l 水溶液1 lを混合撹拌し、この液温を40℃に保ちながら、この混合溶液に2. 5 mol/lの水酸化ナトリウムをpH2. 3になるまで滴下することにより平均粒径が300 Å以下の透明で略性的酸化鉄水和ゾルを調製する。

このゾルを温度70℃で1時間熟成安定化した

後、0. 25 mol/lオレイン酸ソーダ(界面活性剤)50. 0 mlを加えて水和酸化鉄オルガノゾルとした後、更に20重量%の水酸化ナトリウム水溶液を加えて(温度80~90℃で加熱撹拌し、pH11. 5)超微粒子マグネタイトを生成させた後、水層を除去、洗浄後新たに水300 mlを加え、水層に分散移行させるために二次界面活性剤としてラウリル酸ナトリウム20重量%液30. 0 mlを撹拌しながら加えた。超微粒子マグネタイトが水相に移行、分散し終わったならびにn-ヘキサンを除去し、水層を減圧下で濃縮し、温度65℃で真空乾燥して、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネタイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネタイト換算で97. 2重量%であった。

この超微粒子マグネタイトの粒度範囲は50~350 Åのものを97. 5重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

製造例6

硫酸第一鉄アンモニウム(モール塩)($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)1. 3 mol/l 水溶液1 lと硫酸第二鉄アンモニウム(鉄ニソフペン)($\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)2. 0 mol/l 水溶液1 lを用いた以外は、製造例1と同様にして、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネタイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネタイト換算で97. 5重量%であった。

この超微粒子マグネタイトの粒度範囲は50~350 Åのものを97. 8重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

製造例7

実施例1で調製したn-ヘキサン超微粒子マグネタイト層(工程A-E)に、新たに水300 mlを加え、温度50℃で10%過酸化水素水溶液を添加しながら超微粒子マグネタイトを徐々に酸化すると同時にポリオキシエチレンオレイルエーテル3

2をに加え、化粧用ブラウン色顔料である水易分散性超微粒子マグネタイトを得た。

この化粧用ブラウン色顔料の収率は超微粒子マグネタイト換算で97.9重量%であった。

又、この超微粒子マグネタイトの粒度範囲は50~350 μ mのものを97.8重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

製造例5

実施例1における工程Cにおいて、一次界面活性剤(オレイン酸ナトリウム)を加える前に、安定剤として0.2mol/l塩化アルミニウム水溶液500mlを加えて水和酸化鉄ゾルの表面にアルミニウムイオン電荷を付与した以外は実施例1と同様にして、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネタイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネタイト換算で97.5重量%であった。

この超微粒子マグネタイトの粒度範囲は50~350 μ mのものを98.0重量%含み、粒径が揃っ

た500mlを加えて水和酸化鉄ゾルの表面にアルミニウムイオン電荷を付与した以外は実施例3と同様にして、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネタイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネタイト換算で97.8重量%であった。

又、この超微粒子マグネタイトの粒度範囲は50~350 μ mのものを97.0重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

製造例11

実施例4における工程Cにおいて、一次界面活性剤(オレイン酸ナトリウム)を加える前に、安定剤として0.2mol/l塩化アルミニウム水溶液500mlを加えて水和酸化鉄ゾルの表面にアルミニウムイオン電荷を付与した以外は実施例4と同様にして、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネタイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネタイト換算で97.8重量%であった。

ても9、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

製造例9

実施例2における工程Cにおいて、一次界面活性剤(オレイン酸ナトリウム)を加える前に、安定剤として0.2mol/l塩化アルミニウム水溶液500mlを加えて水和酸化鉄ゾルの表面にアルミニウムイオン電荷を付与した以外は実施例2と同様にして、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネタイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネタイト換算で97.8重量%であった。

又、この超微粒子マグネタイトの粒度範囲は50~350 μ mのものを98.0重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

製造例10

実施例3における工程Cにおいて、一次界面活性剤(リシノール酸ナトリウム)を加える前に、安定剤として0.2mol/l塩化アルミニウム水溶

又、この超微粒子マグネタイトの粒度範囲は50~350 μ mのものを98.3重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

製造例12

実施例6における工程Cにおいて、一次界面活性剤(オレイン酸ナトリウム)を加える前に、安定剤として0.2mol/l塩化アルミニウム水溶液500mlを加えて水和酸化鉄ゾルの表面にアルミニウムイオン電荷を付与した以外は実施例6と同様にして、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネタイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネタイト換算で97.8重量%であった。

又、この超微粒子マグネタイトの粒度範囲は50~350 μ mのものを98.3重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

化粧用超微粒子マグネタイトの製造例13

1mol/l硫酸第一鉄と1mol/l硫酸第二鉄の水

溶液を各々1ℓを反応槽中に入れ、これを混合しながら6N NaOH水溶液をpHが7.3になるまで滴下した。その後約20分間混合して超微粒子マグネタイトコロイド溶液を調製し、次いで10%オレイン酸ナトリウム溶液540mlを添加して30分間混合し、これによって、このコロイド粒子をオレイン酸ナトリウムの単分子膜で被覆する。この溶液に、非水溶媒有機溶媒であるケロレン550mlを注ぐと黒褐色の有機層が生ずる。

反応終了後水層を除き、洗浄後新たに水300mlを加え、水層に分散移行させるために二次活性剤としてラウリル酸ナトリウム30重量%液30mlを攪拌しながら加えた。超微粒子マグネタイトが水層に移行し終えたならばn-ヘキサン層を除き、水層を減圧下で濃縮し、温度65℃で真空乾燥して、化粧用黒色顔料である比較例用水分散性超微粒子マグネタイトを得た。

この超微粒子マグネタイトは粒径が10μm程度のもので500μmを超えるものまであり、又、吸着物もあり、しかも粒径に大きなバラツキがあることが認められた。

この温度で30分間攪拌・熟成した。この後、5ℓの分散コートに移し、静置した。この上層の超微粒子マグネタイトコロイドが分散したトルエン層を採取した。

このトルエン層を、再び5ℓのフラスコに移し、共沸脱水を行った。

反応終了後水層を除き、洗浄後新しく水300mlを加え、水層に分散移行させるために二次活性剤としてラウリル酸ナトリウム30%液30mlを攪拌しながら加えた。マグネタイトが水層に移行し終えたならばn-ヘキサン層を除き、水層を減圧下で濃縮し、温度60℃で真空乾燥して黒色の水分散性超微粒子マグネタイトを得た。

この超微粒子マグネタイトは粒径が10μm程度のもので500μmを超えるものまであり、又、吸着物もあり、しかも粒径に大きなバラツキがあることが認められた。

このものは粒度範囲が50～350μmのものを62.3重量%含んでいた。

(2)化粧用超微粒子の製造(実施例1～14)

ることが認められた。

このものは粒度範囲が50～350μmのものを70.3重量%含んでいた。

比較例用超微粒子マグネタイトの製造例2

5ℓのフラスコに、水40g、トルエン1600g、水酸化ナトリウム14.0g(0.349mol)を順次加え、これを攪拌しながらオレイン酸98g(0.349mol)を添加し、温度を75～80℃に保ちながら30分間攪拌するとオレイン酸ナトリウムを含むエマルジョンとなった。次に、温度を35℃に下げ、28%アンモニア水534.3g(8.8mol)を加えて攪拌混合し、均一なエマルジョンを得た。

一方、予め硫酸第一鉄7水塩278g(1mol)、硫酸第二鉄6水塩508g(1mol)、水1125gの混合水溶液を上記のエマルジョン中に滴下し、超微粒子マグネタイトコロイドの生成及び吸着処理を行った。この乾燥水溶液の滴下には2.5時間を経た。滴下終了時点で反応液は、黒色の分散液となったため、温度を75～80℃に上昇し、

実施例中、g又は%とは総て重量部又は重量%を意味する。

実施例1～11

製造例1～6及び製造例8～12で得られた黒色顔料をそれぞれ用い、公知の方法により、下記配合物からなる化粧用組成物を得た(組成)。

カルナウバワロ	8%
滑石	12%
モクロン	8%
マイクロクリスタリンワックス	10%
セレン	10%
ワセリン	7%
スクアラン	7%
ラノリン	5%
エステル	4%
黒色超微粒子マグネタイト	23%

実施例12

製造例7で得られたブラウン色顔料を用い、公知の方法により、下記配合物からなる化粧用組成物を得た(組成アイシャドウ)。

ブラウン色超微粒子マグネタイト	15%
パール剤	25%
ステアリン酸亜鉛	8%
カオリン	10%
タルク	21%
ニスアル	5.5%
ラノリン誘導体	5.5%
香料	0.5%

実施例13

製造例7で得られたブラウン色の超微粒子マグネタイトを用い、以下に述べる方法により下記配合物から成る化粧用組成物(ケーキ状マスカラ)を得た。

トリエタノールアミン	54.0%
ステアレート	
ミツロウ	6.2%
グリセリールモノステクレート	6.2%
カルナワバワロ	18.0%
テノリン	7.6%
ブラウン色超微粒子マグネタイト	3.0%

13と同様にして、化粧用組成物(ケーキ状マスカラ)を得た。

上記各実施例及び各比較例について、以下に述べる方法で安定性について調査した。

安定性—温度50℃で1ヶ月放置後の飽和磁化の減少と、室温60℃で放置した場合の色の変化の両方で判断した。

その結果を第1表及び以下に示す

(以下空白)

流動パラフィン 5.0%

曲脂及びロウを混合し溶かし、これに顔料を加えローラーミルを通す。

最後に希釈溶剤しながら型に注入することにより本発明の化粧用組成物を得た。

実施例14

実施例1の組成において、製造例1の黒色超微粒子マグネタイトに代えて製造例7で得られたブラウン色超微粒子マグネタイトを用い、公知の方法により、ブラウン色の組成(化粧用組成物)を得た。

比較例1

比較例用超微粒子マグネタイトの製造例1で得られた黒色超微粒子マグネタイトを用い、実施例13と同様にして、化粧用組成物(ケーキ状マスカラ)を得た。

比較例2

比較例用超微粒子マグネタイトの製造例2で得られた黒色超微粒子マグネタイトを用い、実施例

第1表

	飽和磁化 (直後 G)	飽和磁化(1ヶ月後 G)
実施例1	380	330
実施例2	320	270
実施例3	360	310
実施例4	320	280
実施例5	320	270
実施例6	380	340
実施例7	220	220
実施例8	320	320
実施例9	320	320
実施例10	350	350
実施例11	350	350
実施例12	320	320
比較例1	145	100
比較例2	280	210

表2

	0.1	0.2	0.45	0.65	1.0	0.1	0.2	0.45	0.65	1.0
実施例1	○	○				○	○			
実施例2	○	○				○	○			
実施例3	○	○				○	○			
実施例4	○	○				○	○			
実施例5	○	○				○	○			
実施例6	○	○				○	○			
実施例7	○	○				○	○			
実施例8	○	○				○	○			
実施例9	○	○				○	○			
実施例10	○	○				○	○			
実施例11	○	○				○	○			
実施例12	○	○				○	○			
比較例1	×	×	×	△	△	×	×	×	×	△
比較例2	×	×	×	△	△	×	×	×	×	△

- ：ノンブランフィルター上にまったく被集物が残らない。
 ○：ノンブランフィルター上に僅かに被集物がみられる。
 △：ノンブランフィルター上に明らかに被集物が残っている。
 ×：ノンブランフィルター上一面に被集物が残っている。

分散性…0.1μm～1.0μmのノンブランフィルターを用いて製造直後及び製造後密閉放置2ヶ月後の分散性を調べるため減圧下20mmHgで減速テストを実施した。

製造に用いた試料はマグネタイト系として20重量%水分分散液に調整したもの。

その結果を表2表に示す。

(以下空白)

化粧用基材に対する分散性について調査した結果、各実施例のものは化粧用基材との親和性が良好で、塵埃、混合によって全体に速やかに分散し、しかも分散後、放置しても分散、凝集等の異常は認められなかった。

これに対し、各比較例のものは化粧用基材との親和性、分散性が悪く、ままとになったり、偏析、凝集更に凝集等の異常が認められた。

このように、分散性に大きな相異がでたのは、粒子のバラツキによるものと解される。

安定性について、実施例1～7のものは45日目ごろから僅かに色変が認められ、又、実施例8～12(安定剤を配合)のものは60日間変化が認められなかったが、各比較例のものは7日程度で色変が認められた。

この安定性の差は粒径のバラツキの程度に起因しているものと解される。つまり粒子が細か過ぎると活性で不安定になり、変質酸化によって変色、変質しやすくなるものと解される。

特に安定剤を用いた化粧用組成物は長期安定性に

優れていることが認められる。

又、各実施例のものはクレンジングの際の洗浄性が著しく良好で、化粧用組成物の伸びや広がり更にのりが良好であり、使用に際して具砂感がなく、透明性が良好で化粧映えがよく通みで見えるのに対し、各比較例のものはクレンジングの際の洗浄性が著しく悪く、化粧が落ちないのであり、また、化粧用組成物の伸びや広がり更にのりが悪いのであり、使用に際してざらつき等の異物感があり、透明性が悪く化粧映えが悪くくすみで見えることが認められた。

(e) 発明の効果

本発明は、上述のとおりに構成されているので、以下に記載されるような効果を奏する。

請求項1の化粧用組成物においては、上記構成を有し、その顔料として超微粒子マグネタイトを用い、2つ超微粒子マグネタイトは粒度範囲が50～350Åのものを92.5重量%以上含むので、安定で変色や変質がなく、また、分散性が良好であり、加えて、クレンジングの際の

洗淨性が著しく良好で、しかも化粧用組成物の伸びや塗りが更に乗りが良好である上、使用感が良好であり、更に透明性が良好で化粧ばえが良いなどの効果を有するのである。

請求項2の化粧用組成物において、超微粒子マグネタイトに安定剤を含有させることにより、上述の効果に加えて更に長期安定性が良好になるのである。

請求項3の化粧用組成物の製造方法では、上記構成を有し、この顔料として用いる水易分散性超微粒子マグネタイトを製造するにあたり、塩基性水溶液を2段階に分けて添加し、その第一段階ではpHを酸洗領域にして平均粒径が300Å以下の透明で陽性の水和酸化鉄のゾルを調製した後、これを熟成することにより、ゾルの粒径を所望の範囲に揃えるのであり、次いで、これに塩基性水溶液を加えて(第二段階)pHをアルカリ性領域にすることにより粒径範囲が50-350Åの超微粒子マグネタイトが95重量%以上の割合で得られ、しかもこの超微粒子マグネタイトは、分散性が著

しく優れる上、安定で、且つ化粧用組成物の顔料として正価優れる効果を有するのである。

請求項4の化粧用組成物の製造方法において、水和酸化鉄ゾルの分散液に一次界面活性剤を加えてこのゾルを減速させるにあたり、この界面活性剤を加える前に、予め、安定剤を加えることにより、上述の効果に加えて更に長期安定性が良好になるのである。

特許出願人 岡村製油株式会社

代理人 井理士 海 喜代治

